

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/937780

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00 / 027 16



REC'D 15 MAY 2000
WIPO PCT

Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Verfahren zur Polymerisation von Olefinen“

am 30. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 08 F 4/42 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 21. Dezember 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

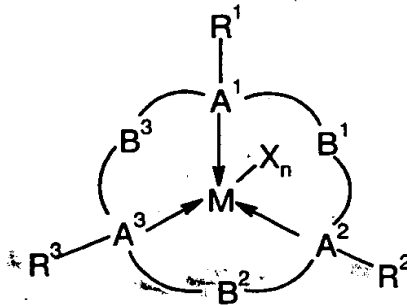
Im Auftrag

Holß

Aktenzeichen: 199 35 407.3

Patentansprüche

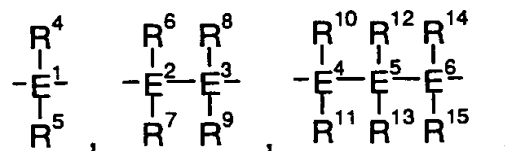
1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird, die folgende Komponenten beinhalten:
- (A) mindestens einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, welcher mindestens einen Substituenten trägt, der eine Donorfunktion aufweist und
- (B) optional eine oder mehrere Aktivatorverbindungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I



ist, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

M ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems,

B¹-B³ ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



wobei

E¹-E⁶ Silizium oder Kohlenstoff bedeutet und maximal zwei der E⁴-E⁶ Silizium sind,

A¹-A³ Stickstoff oder Phosphor,

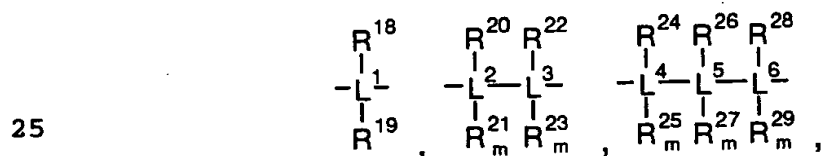
2

5 R^1-R^{15} Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6-C_{10} Arylgruppe als Substituent tragen kann, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{32}_3 , oder ein Rest der allgemeinen Formel $-Z-D$, wobei die organischen Reste R^1-R^{15} durch Halogen(e) substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^1-R^{15} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und

10 mindestens einer der Reste R^1-R^{15} ein Rest $-Z-D$ ist, wobei D eine funktionelle Gruppe ist, die folgende Bedeutung hat:

15 D $NR^{16}R^{17}$, NR^{16} , OR^{16} , O, SR^{16} , S, $PR^{16}R^{17}$, SO_3R^{16} , $OC(O)R^{16}$, CO_2 , $C(O)R^{16}$, $C(NR^{16})R^{17}$, CN oder ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches Ringsystem, wobei die Reste $R^{16}-R^{17}$ auch mit Z zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können;

20 Z ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe:



wobei

30 L^1-L^6 Silizium oder Kohlenstoff bedeutet, maximal zwei der L^4-L^6 Silizium sind und $m=0$ ist, falls jeweils zwei der vicinalen Reste R^{20} , R^{22} , R^{24} , R^{26} und R^{28} einen aromatischen Ring bilden oder zwischen zwei benachbarten L^2-L^6 eine Doppelbindung ausgebildet ist, und andernfalls $m=1$ ist,

35

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $NR^{30}R^{31}$, OR^{30} , SR^{30} , SO_3R^{30} , $OC(O)R^{30}$, CN, SCN, $=O$, β -Diketonat, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,

40

45 $R^{16}-R^{31}$ Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6-C_{10} Arylgruppe als Substituent tragen kann, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest

3

- men im Arylrest, SiR^{32}_3 , wobei die organischen Reste R^{16} - R^{31} durch Halogen(e) substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{16} - R^{31} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 5
- R^{32} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} Arylgruppe als Substituent tragen kann,
- 10 C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{32} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 15 n eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe von M, oder, falls D an das Metallzentrum M kovalent gebunden ist, der Oxidationsstufe von M minus der Anzahl an kovalent an M gebundenen Gruppen D entspricht, und außerdem pro X=Sauerstoff der Wert von n um jeweils 1 reduziert wird.
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß nur R^1 einen Rest -Z-D bedeutet.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß B^1 , B^2 und B^3 identisch sind.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß D gleich Sauerstoff, NR^{16} , $\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ oder CN ist.
- 30 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, worin das Übergangsmetall M aus den Gruppen 3 bis 8 des Periodensystems stammt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, worin das Übergangsmetall M aus der Gruppe 6 des Periodensystems stammt.
- 35 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorverbindung (B) eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Aluminoxan, Dimethylaniliniumtetrakis-pentafluorophenylborat, Trityltetrakis-pentafluorophenylborat oder Trispentafluorophenylboran verwendet.
- 40 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Okten polymerisiert wird.
- 45

4

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Suspension oder Gasphase erfolgt.

5 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Metallkomplex (A) in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator (C) und gewünschtenfalls ein oder mehrerer Aktivatorverbindungen (B) verwendet wird.

10

12. Katalysatorsystem, welches folgende Komponenten beinhaltet:

a) mindestens einen Übergangsmetallkomplex (A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und

15

b) mindestens eine Aktivatorverbindung (B)

13. Polymerisate von Olefinen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen und ein dafür geeignetes Katalysatorsystem.

- 10 Katalysatorsysteme mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannte Single-Site-Katalysatoren, gewinnen bei der Polymerisation von Olefinen immer mehr an Bedeutung. Diese Katalysatorsysteme führen zu Polymerisaten mit engen Molekulargewichtsverteilungen, was in besonders günstigen mechanischen Eigenschaften resultiert. Unter diesen Single-Site-Katalysatoren
- 15 haben besonders die Metallocen-Katalysatoren bisher technische Bedeutung erlangt. Bei diesen können durch geeignete Substitution am Cyclopentadienyl-Liganden die Polymereigenschaften beeinflusst werden. Viele Metallocen-Katalysatoren sind jedoch nur durch
- 20 vielstufige Synthesen zu erhalten und stellen daher einen beträchtlichen Kostenfaktor bei der Olefinpolymerisation dar.

- Substituierte und unsubstituierte Triazacycloalkane mit unterschiedlichen Ringgrößen sind seit langem bekannt. Viele davon
- 25 sind recht einfach und kostengünstig darzustellen. Diese Liganden koordinieren zudem gut an Metallionen und bilden dabei stabile Komplexe, von denen einige ungewöhnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. Besonders interessant ist dabei die große Stabilität dieser koordinierten Liganden - ein wichtiger
- 30 Aspekte bei der Auswahl geeigneter Ligandsysteme für potentielle polymerisationsaktive Komplexe (G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, Angew. Chem. 1999, 111, 448-468). So ist bekannt, daß N,N',N''-Trialkyl-1,4,7-triazacyclononan Rhodium- (Wang u. Flood, Organomet. 15, (1996), 491-498) und Chromverbindungen (G. P.
- 35 Stahley et al., Acta Crystall. C51, (1995), 18-20) Ethen polymerisieren, bzw. oligomerisieren. Die Polymerisationsrate ist jedoch sehr niedrig.

- Durch Einführung von donorfunktionalisierten Seitenketten, welche
- 40 intramolekular an das Übergangsmetall binden, in diesen Triazacycloalkan-Liganden, können die Eigenschaften der entsprechenden Metallkomplexe wesentlich verändert werden. So ist dadurch eine Veränderung des Redoxpotentials oder des Koordinationsverhaltens weiterer Liganden beobachtet worden (T. Kaden, Topics Curr. Chem.
- 45 121, (1984), 157-179). Komplexe dieser Art wurden bislang nicht zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt.

2

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen zu finden, welches auf einem Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht, wobei dieses Katalysatorsystem einfach herstellbar und mo-
5 difizierbar ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird, die fol-
10 gende Komponenten beinhalten:

- (A) mindestens einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, welcher mindestens einen Substituenten trägt, der eine Donorfunktion aufweist und
15 (B) optional eine oder mehrere Aktivatorverbindungen.

Weiterhin wurde ein Katalysatorsystem gefunden, welches folgende Komponenten beinhaltet:

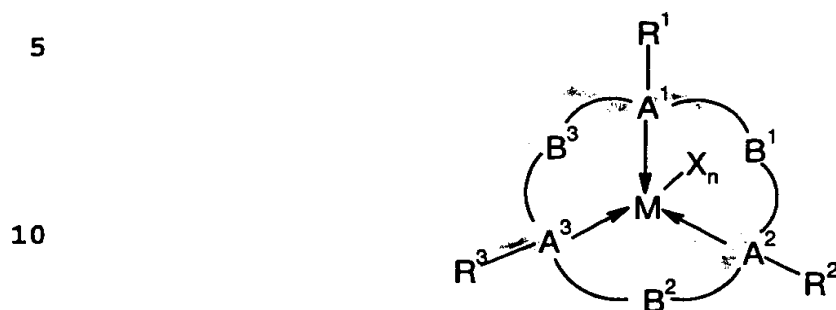
- 20 a) mindestens einen Übergangsmetallkomplex (A) wie vorstehend genannt und
b) mindestens eine Aktivatorverbindung (B)

25 Der dreizählige macrocyclische Ligand kann über Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel an das Übergangsmetall gebunden sein. Die Donorfunktion kann neutral oder anionisch sein und ein Heteroatom der Gruppen 15-16 des Periodensystems (nach IUPAC Vor-
30 schlag 1985) enthalten oder ein Carbanion sein. Der Donor ist über eine Brücke mit dem macrocyclischen Liganden verbunden, so daß 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 3 Brückenglieder, gebildet aus Kohlenstoff oder Silizium, die auch substituiert sein können, die direkte Verknüpfung bilden, wobei nicht mehr als zwei Silizium
35 Atome jeweils benachbart zueinander sind. Der funktionelle Substituent kann neutral oder anionisch sein. Ist er neutral so kann er koordinativ an das Übergangsmetallzentrum M gebunden sein oder nicht koordinieren. Bevorzugt ist er an das Metallzentrum M koordiniert. Ist der funktionelle Substituent formal anionisch so ist
40 er kovalent an das Metallzentrum gebunden. Die Bindungen können intra- oder intermolekular sein, bevorzugt sind sie intramolekular. Während der Polymerisation kann es auch möglich sein, daß einer oder mehrere der funktionelle Substituent koordinativ oder kovalent an die Aktivatorverbindung binden.

45

3

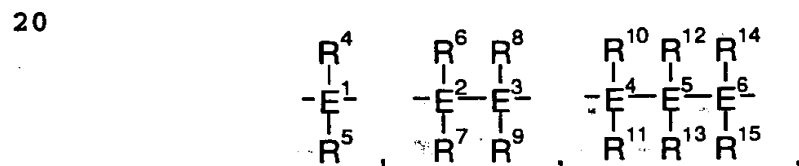
Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Übergangsmetallkomplex (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I



einsetzt, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

15 M ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems,

B¹-B³ ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



25 wobei

E¹-E⁶ Silizium oder Kohlenstoff, bedeutet und maximal zwei der E⁴-E⁶ Silizium sind,

30 A¹-A³ Stickstoff oder Phosphor,

35 R¹-R¹⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀ Arylgruppe als Substituent tragen kann, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR³²³, oder ein Rest der allgemeinen Formel -Z-D, wobei die organischen Reste R¹-R¹⁵ durch Halogen(e) substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R¹-R¹⁵ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und mindestens einer der Reste R¹-R¹⁵ ein Rest -Z-D ist, wobei D eine funktionelle Gruppe ist, die folgende Bedeutung hat:

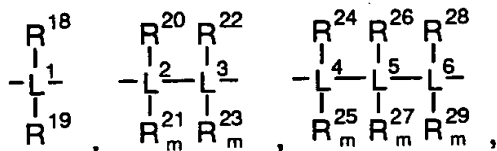
45 D NR¹⁶R¹⁷, NR¹⁶, OR¹⁶, O, SR¹⁶, S, PR¹⁶R¹⁷, SO₃R¹⁶, OC(O)R¹⁶, CO₂, C(O)R¹⁶, C(NR¹⁶)R¹⁷, CN oder ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches Ringsystem, wobei die

4

Reste R^{16} - R^{17} auch mit Z zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können;

Z ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

5



10

wobei

15 L^1 - L^6

Silizium oder Kohlenstoff bedeutet, maximal zwei der L^4 - L^6 Silizium sind und $m=0$ ist, falls jeweils zwei der vicinalen Reste R^{20} , R^{22} , R^{24} , R^{26} und R^{28} einen aromatischen Ring bilden oder zwischen zwei benachbarten L^2 - L^6 eine Doppelbindung ausgebildet ist, und andernfalls $m=1$ ist,

20

X

unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $NR^{30}R^{31}$, OR^{30} , SR^{30} , SO_3R^{30} , $OC(O)R^{30}$, CN, SCN, =O, β -Diketonat, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,

25

30 R^{16} - R^{31}

Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} Arylgruppe als Substituent tragen kann, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{32}_3 , wobei die organischen Reste R^{16} - R^{31} durch Halogen(e) substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{16} - R^{31} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

35

40 R^{32}

unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} Arylgruppe als Substituent tragen kann, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{32} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

45 n

eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe von M, oder, falls D an das Metallzentrum M kovalent gebunden ist, der Oxidationsstufe von M minus der Anzahl an kova-

5

lent an M gebundenen Gruppen D entspricht, und außerdem pro X=Sauerstoff der Wert von n um jeweils 1 reduziert wird.

- 5 Dabei sind Verbindungen bevorzugt, in denen A¹, A² und A³ ein Stickstoffatom sind.

- Die A¹-A³ verbindenden Brücken B¹-B³ können durch eine Änderung der Ringgröße Einfluß auf Aktivität und Molekulargewicht nehmen.
- 10 Dabei werden B¹-B³ aus einem Kohlenstoff und/oder Silizium enthaltenden organischen Diradikal mit einer Kettenlänge von 1 bis 3 gebildet. Bevorzugt ist hierbei, wenn B¹-B³ identisch sind. Verbindungen, bei denen B¹-B³ entweder ein CR⁴R⁵ oder CR⁶R⁷-CR⁸R⁹ Diradikal sind, lassen sich sehr einfach darstellen und werden daher als Ausführungsform bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist
- 15 hierbei, wenn R⁴-R⁹ Wasserstoffatome sind.

- Auch durch die Variation der Substituenten R¹-R¹⁵ am dreizähnigen Macrocyclus lassen sich verschiedene Eigenschaften des Katalysatorsystems verändern. Durch die Zahl und Art der Substituenten
- 20 kann die Zugänglichkeit des Metallatoms M für die zu polymerisierenden Olefine beeinflußt werden. So ist es möglich die Aktivität und Selektivität des Katalysators hinsichtlich verschiedener Monomerer, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomerer, zu modifizieren. Da die Substituenten auch auf die Geschwindigkeit von Abbruchreaktionen der wachsenden Polymerkette Einfluß nehmen können, läßt sich hierdurch auch das Molekulargewicht der entstehenden Polymere verändern. Die chemische Struktur der Substituenten R¹ bis R¹⁵ kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die
- 30 gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten kommen beispielsweise folgende in Betracht: C₁-C₂₀-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis
- 35 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch
- 40 oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl,
- 45 Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei

6

das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^1 bis R^{15} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^1 - R^{15} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Als Si-organische Substituenten SiR^{32} , kommen für R^{32} die gleichen Reste, wie oben für R^1 - R^{15} näher ausgeführt, in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{32} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl.

Erfindungsgemäß muß mindestens einer dieser Reste R^1 - R^{15} ein Rest -Z-D sein. Die Donorfunktion D ist kovalent an das Metallzentrum M gebunden, wenn D anionisch ist (z.B. ein Amid, Alkoholat oder Thiolat). Ist die Donorfunktion neutral so kann sie koordinativ das Metallzentrum M gebunden sein oder auch nicht koordinieren. Sind mehrere Donorfunktionen D vorhanden, so können ein oder mehrere von diesen intramolekular an das Metallzentrum M gebunden sein. Bevorzugt ist mindestens ein D intramolekular an das Metallzentrum M gebunden. Sind mehrere Donorfunktionen D vorhanden und sind diese kovalent intramolekular an das Übergangsmetall M gebunden, so ist Ihre maximale Anzahl durch die Oxidationsstufe des Metallzentrums minus 1 (da n mindestens 1 ist) gegeben. Bevorzugt ist die Anzahl der Reste -Z-D eins oder zwei und ganz besonders bevorzugt eins.

Insbesondere zur Herstellung von Polyethylen oder zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit höheren α -Olefinen sind macrocyclischen Liganden mit einfachen Substitutionsmustern vorteilhaft einsetzbar. In einer bevorzugten Ausführungsform, die sich auch durch einfache Darstellbarkeit auszeichnet, können ein bis drei Reste R^1 - R^3 -Z-D sein. Besonders bevorzugt ist nur R^1 ein Rest -Z-D. Die übrigen Reste R^2 - R^3 sind in diesem Fall bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

Wie auch bei den Metallocenen können die Übergangsmetallkomplexe chiral sein. So kann einerseits der Ligand ein oder mehrere chirale Zentren besitzen, oder aber der Ligand selbst nur prochiral sein, so daß erst durch dessen Bindung an das Übergangsmetall M die Chiralität induziert wird. Dies kann z.B. einfach durch un-

7

symmetrische Substitution der Atome A erfolgen. Drei unterschiedliche nicht chirale Substituenten R^1 - R^3 genügen um R und S Enantiomere der Übergangsmetallkomplexe erhalten zu können.

- 5 D kann zusammen mit dem ihn tragenden Rest Z ein Amid NR^{16} , Amin $NR^{16}R^{17}$, Ether OR^{16} , Alkoxid O, Thiolat S, Thioether SR^{16} , Phoshin $PR^{16}R^{17}$, Sulfonyl SO_3R^{16} , Carboxylat CO_2 , Carbonsäureester $OC(O)R^{16}$, Keton $C(O)R^{16}$, Imin $C(NR^{16})R^{17}$, Nitril CN oder ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches Ringsystem, wie z. B. Pyridin,
- 10 Pyrimidin, Chinolin, Imidazol, Pyrol, Pyrazol, Indol, Furan oder Thiophen bilden. Die Bezeichnung als anionische Gruppe, wie z.B. Alkoxid oder Amid wurde so gewählt, weil in diesem Falle diese Gruppe an das Übergangsmetall bindet. Bevorzugt sind durch ihre einfache Darstellbarkeit Amid, Alkoholat, Ether, Carboxylat und
- 15 Pyridin. Insbesondere werden Metallkomplexe verwendet, in denen D Sauerstoff, NR^{16} , $NR^{16}R^{17}$ oder CN bedeutet. Durch geeignete Wahl der Reste R^{16} und R^{17} kann ebenfalls Einfluß auf die Aktivität des Katalysators und das Molekulargewicht des entstehenden Polymeren genommen werden. Als C-organische Substituenten R^{16} und R^{17} kommen
- 20 die gleichen Reste, wie für R^1 - R^{15} beschrieben (außer -Z-D), in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei Reste R^{16} und R^{17} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und auch durch Halogene, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugte Reste R^{16} und R^{17} sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-
- 25 Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- und Dichlorosubstituierte Phenyle, ortho und para Trialkyl- und Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-
- 30 Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

- Die Verbrückung Z zwischen dem Macrocyclus und der funktionellen Gruppe D ist ein organisches Diradikal, bestehend aus Kohlenstoff
- 35 und/oder Silizium Einheiten mit einer Kettenlänge von 1 bis 3. Durch eine Änderung der Kettenlänge kann die Aktivität des Katalysators beeinflusst werden. So wird z.B. die Fähigkeit des Donors D zur intramolekularen Bindung an das Übergangsmetall M durch die Länge von Z beeinflusst. Als C-organische Substituenten R^{18} bis R^{29}
- 40 kommen die gleichen Reste, wie für R^1 - R^{15} beschrieben (außer Z-D), in Betracht. Bevorzugt sind hierbei Brückenlängen von 1 bis 3 und ganz besonders Dimethylsilandiyl oder substituierte 1,2-Ethandiyle und 1,3-Propandiyle.

- 45 Die Substituenten X ergeben sich durch die Auswahl der entsprechenden Metallausgangsverbindungen, die zur Synthese der Metallkomplexe verwendet werden. Als Substituenten X kommen insbeson-

- dere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch einfache Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl stellen vorteilhafte Liganden X dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie nichtkoordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ genannt werden. Die Nennung der Liganden X als Anionen beinhaltet keine Festlegung welcher Art die Bindung zum Übergangsmetall M ist. Ist
- 10 X z.B. ein nicht oder schwach koordinierendes Anion, so ist die Wechselwirkung zwischen dem Metall M und dem Liganden X eher elektrostatischer Natur. Im Falle z.B. für X gleich Alkyl ist die Bindung dagegen kovalent. Die verschiedenen Arten von Bindungen sind dem Fachmann bekannt.
- 15 Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignet. Durch Variation der Reste R^{30} und R^{31} können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt werden. R^{30} und R^{31} sind die gleichen Reste, wie für R^1 - R^{15} beschrieben (außer Z-D). Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie
- 20 Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Rest R^{30} und R^{31} verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist
- 25 eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat, Acetylacetonat oder 1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat steht.
- 30 Die Anzahl n der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetalles M ab. Die Zahl n kann somit nicht allgemein angegeben werden, sondern kann für jedes bestimmte Übergangsmetall unterschiedliche Werte annehmen. Die Oxidationsstufe der einzelnen Übergangsmetalle in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem
- 35 Fachmann zumeist bekannt. So weisen die entsprechenden Komplexe des Titans, des Zirkoniums und des Hafniums insbesondere die Oxidationsstufe +3 und +4 auf, Chrom, Molybdän und Wolfram liegen bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 vor, wogegen Eisen und Nickel vorzugsweise in der Oxidationsstufe +2 eingesetzt werden. Es können
- 40 jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden.
- 45 Als Übergangsmetalle M kommen besonders die Elemente der Gruppen 3 bis 8 des Periodensystems und insbesondere die Elemente der Gruppe 6 des Periodensystems in Betracht. Besonders geeignet als

9

Zentralatome der erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe sind die Elemente Scandium, Yttrium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Cobalt, Rhodium, Nickel und Palladium. Ganz besonders bevorzugt werden 5 Übergangsmetallkomplexe des Chroms verwendet.

Die Herstellung verschiedener funktioneller Triazacycloalkan-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. in F. Weitzl, K. Raymond 10 JACS 101 (1979), 2728; M. Takahashi, S. Takamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 50, (1977), 3413; T. Arishima, K. Hamada, S. Takamoto, Nippon Kagaku Kaishi, (1973), 1119; L. Christiansen, D. N. Hendrickson, H. Toftlund, S. R. Wilson, C. L. Xie, Inorg. Chem. 25, (1986), 2813; L. R. Gahan, G. A. Lawrence, A. M. Sargeson, Aust. 15 J. Chem. 35, (1982), 1119; B. A. Sayer, J. P. Michael, R. D. Hancock, Inorg. Chim. Acta, 77, (1983), L63; K. Wieghardt, U. Bossek, M. Guttman, J. Weiss, Z. Naturforsch., 38b (1983), 81 und I.A. Fallis et al., Chem. Commun. 1998, 665-667.

20 Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride oder Metallcarbonyle mit dem Liganden umsetzt (z.B. in P. Chaudhuri, K. Wieghardt, Prog. Inorg. Chem. 35, (1987), 329 oder G. P. Stahley et al., Acta Crystall. 25 C51, (1995), 18-20).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 300°C und unter Drücken von 30 1 bis 4000 bar kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 40 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 280°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur 45 eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und

10

180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in

5 Schleifen- und Rührkesselreaktoren, besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed, supercondensed oder superkritischen Fahrweise durchgeführt werden. Die verschiedenen oder gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so

10 eine Polymerisationskaskade bilden. Weiterhin kann zur Regelung der Polymereigenschaften auch ein Zusatz, wie z.B. Wasserstoff in den Polymerisationsverfahren verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene

15 olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren, wobei dies auch die Copolymerisation umfaßt. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren α -Olefinen, so daß ihre Eignung zur Copoly-

20 merisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei neben Ethylen und α -Olefinen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Okten oder 1-De-

25 ken, auch interne Olefine, wie z.B. 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen oder Norbornen und nichtkonjugierte und konjugierte Diene wie Butadien, 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien und polare Monomere wie Acrylsäureester, Acrolein, Acrylnitril, Vinylether, Allylether und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren poly-

30 merisieren. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Octen polymerisiert. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C_3 - bis C_8 - α -Olefinen ein-

setzt.

35 Die als Komponente (A) bezeichneten Metallkomplexe sind für sich teilweise nicht oder wenig polymerisationsaktiv und werden dann mit einem Aktivator, der Komponente (B), in Kontakt gebracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Als Aktivator-

40 verbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp in Betracht, insbesondere Methylalumoxan. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser zu Alkylaluminiumverbindungen, insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt. Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Es

45 wird angenommen, daß es sich hierbei aus einer Mischung von cyclischen und linearen Verbindungen handelt. Die cyclischen Alumoxane können durch die Formel $(R^{33}AlO)_k$ und die linearen Alumino-

11

xane durch die Formel $R^{33}(R^{33}AlO)_k$ zusammengefaßt werden, wobei k den Oligomerisationsgrad angibt und eine Zahl von ungefähr 2 bis 50 ist. Vorteilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumo-
xan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 2 bis 30
5 und R^{33} ist bevorzugt ein C_1 - C_6 -Alkyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl.

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Akti-
10 vierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B1-0468537 und aus EP-B1-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivator-
verbindungen (B) Borane oder Borate, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran, Dimethylaniliniumtetraarylborat, Trityltetraarylbo-
15 rat, Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole (siehe WO-A-97/36937) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei per-
fluorierte Arylreste tragen. Als besonders geeignete Aktivator-
verbindung (B) werden Verbindung aus der Gruppe Aluminoxan, Dime-
20 thylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trispentafluorophenylboran verwendet.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Aluminiumalkyle, insbesondere Trimethylaluminium, Triethylaluminium,
25 Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Aluminiumtrifluorid eingesetzt werden.

30 Manchmal ist es wünschenswert eine Kombination von verschiedenen Aktivatoren zu verwenden. Dies ist z.B. bei den Metallocenen bekannt, bei denen Borane und Borate oft in Kombination mit einem Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Generell ist auch eine Kombination von verschiedenen Aktivatorkomponenten mit dem erfindungsge-
35 mäßen Übergangsmetallkomplex möglich.

Die Menge der zu verwendenden Aktivatorverbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Metallkom-
plex (A) zu Aktivatorverbindung (B) von 1:0.1 bis 1:10000 betra-
40 gen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:1000. Das Molverhältnis von Metallkomplex (A) zu Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trispentafluorophenylboran liegt bevorzugt zwischen 1:1 und 1:20 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:5, zu Methylaluminoxan bevorzugt wi-
45 schen 1:1 und 1:3000 und besonders bevorzugt zwischen 1:10 und

12

1:500. Es ist auch möglich, daß der Aktivator mit dem funktionellen Substituenten oder D unter Bildung einer Bindung reagiert.

Der Übergangsmetallkomplex kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Aktivatorverbindungen in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Aktivatorverbindungen nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Auch kann mehr als einer der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe (A) gleichzeitig mit dem zu polymerisierenden Olefin in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiterer Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bimodale Produkte hergestellt werden.

Ein ebenfalls breites Produktspektrum kann durch Verwendung der erfindungsgemäßen Komplexe in Gegenwart eines für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator (C) erreicht werden. Als Katalysatoren (C) kommen hierbei besonders klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene, die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP-A-416815 oder EP-A-420436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/03559), Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/27124) oder Chrompyrrol-Verbindungen (siehe z.B. EP-A-608447) verwendet werden. So können auch durch derartige Kombinationen z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren (A) können optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dies ist eine gängige Methode, um Reaktorablagerungen zu vermeiden und die Polymermorphologie zu steuern. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol und insbesondere Kieselgel oder Magnesiumchlorid verwendet.

Die Aktivatorverbindungen (B) und der Polymerisationskatalysator (A) können mit dem Träger in verschiedenen Reihenfolgen oder gleichzeitig in Kontakt gebracht werden. Dies wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobi-

13

lisierung abfiltriert oder verdampft werden kann. Auch die Verwendung des noch feuchten geträgerten Katalysators ist möglich. So kann zuerst die Mischung des Trägers mit dem oder den Aktivatorverbindungen oder auch zuerst das Kontaktieren des Trägers mit dem Polymerisationskatalysator erfolgen. Auch eine Voraktivierung des Katalysators mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Träger ist möglich. Die Menge an Metallkomplex (A) (in mmol) pro Gramm Trägermaterial kann stark variieren z.B. zwischen 0.001 bis 1 mmol/g. Die bevorzugte Menge an Metallkomplex (A) pro Gramm Trägermaterial liegt zwischen 0.001 und 0.5 mmol/g, und besonders bevorzugt zwischen 0.005 und 0.1 mmol/g. In einer möglichen Ausführungsform kann der Metallkomplex (A) auch in Anwesenheit des Trägermaterials hergestellt werden. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung.

Durch das erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polymerisate von Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 56 bis 3000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen gute Aktivitäten. Vergleicht man die Polymerisationsergebnisse von N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononanchromtrichlorid mit denen einer analogen Verbindung, die den zusätzlichen donorfunktionalisierten Substituenten trägt, so ergibt sich folgendes überraschendes Ergebnis: während der erst genannte Katalysator nur Dimere liefert, erhält man bei Verwendung des letzteren Polymere mit Molekulargewichten um die 200000.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Alle Arbeiten wurden, falls nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Toluol und Tetrahydrofuran THF wurden über eine Molekularsiebsäule oder Natrium/Benzophenon getrocknet und abdestilliert. Triisobutylaluminium TiBAL (2 M in Heptan) wurden von der Firma Witco, MAO (Methylaluminoxan 10% in Toluol) und N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat DMAB von der Firma Albemarle, MAO (Methylaluminoxan 30% in Toluol) von der Firma Witco GmbH, n-Butyllithium (2.5M in He-

14

xan) von der Firma Aldrich und n-Butyllithium (2.5M in Hexan) von der Firma Acros erhalten.

Die Darstellung von N-(1,4,7-triazacyclononanyl)-2-octan-2-ol er-
5 folgte gemäß I.A. Fallis et al., Chem. Commun. 1998, 665-667.

Beispiel 1:

Herstellung von 1-(2-Oxidooctyl)-(1,4,7-triazacyclononanyl)chrom-
10 III-dichlorid

Zu einer Lösung von 804 mg (3.12 mmol) 1-(2-Hydroxyoc-
tyl)-1,4,7-triazacyclononan in THF wurden bei -30°C langsam 2 ml
(3 mmol) einer Lösung von 1.5M Butyllithium in Hexan innerhalb
15 von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtempe-
ratur erwärmt und dann 1105 mg (2.95 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ zugegeben.
Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule fil-
triert und anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen im Öl-
pumpenvakuum befreit. Es wurde ein pulverförmiges Produkt in ei-
20 ner Ausbeute von 75% (907 mg; 2.21 mmol) erhalten.

Beispiel 2:

2.1. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(3-dimethylaminopro-
25 pyl)-1,3,5-triazacyclohexan

10.7 g Dodecylamin (58 mmol) und 0.8 ml 3-Dimethylamino-propyla-
min (6.4 mmol) wurden in Ethanol gelöst, dann 1.93 g Paraformal-
dehyd (64 mmol) zugegeben und gerührt. Die auftretende Trübung
30 wurde durch Zugabe von Ether immer wieder aufgelöst. Nach ca. 1
Tag hatte sich der gesamte Paraformaldehyd aufgelöst. Das Lö-
sungsmittel wurde anschließend am Rotationsverdampfer entfernt,
der Rückstand in etwas Toluol gelöst und dann wieder im Vakuum
von Lösungsmittel befreit. Es verblieben 12.27 g eines viskosen
35 farblosen Produkts, das nach NMR-Spektroskopie aus ca. 75 mol-%
1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan und 25 mol-% 1,3-Didode-
cyl-5-(3-dimethylaminopropyl)-1,3,5-triazacyclohexan und Toluol
bestand.

40 Ligandengemisch:

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 74.5 (Ring- CH_2), 57.6, 50.5 (NCH_2
(Amin)), 52.6 (NCH_2 (Dodecyl)), 45.3 (NMe_2), 31.7, 29.3-29.6,
27.4, 27.3, 22.6 (CH_2), 19.9 (Me (Methyl))

15

2.2. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(3-dimethylaminopropyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid

11.85 g von diesem Gemisch (96.6 %) wurden in 300 ml Toluol gelöst und anschließend 3.24 g CrCl_3 (20.5 mmol) zugegeben. Nach Abdestillieren von 50 ml Toluol wurden 0.3 g Zn-Pulver zugegeben. Dann wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand mit Ether gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel. Zuerst wurde mit Chloroform eluiert und 11 g 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (14.7 mmol, 95 % der Theorie) erhalten, dann auf Aceton gewechselt und 1.2 g 1,3-Didodecyl-5-(3-dimethylaminopropyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (1.8 mmol, 30 %) erhalten.

15

Beispiel 3:

3.1. Herstellung von 1,3-Diethyl-5-(2-cyanoethyl)-1,3,5-triazacyclohexan

20

Methode I:

1 ml 3-Aminopropionitril (14 mmol) wurden in 80 ml 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan (0.4 mol) gelöst und 12 h auf 130°C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan bei $70^\circ\text{C}/1.3\text{ Pa}$ wurden 2.2 g Rohprodukt erhalten. Dieses wurde in 50 ml Ether gelöst und durch eine kurze Silicagel-Säule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 1.9 g (69 %) eines farblosen Öls.

30

Methode II:

9 ml 3-Aminopropionitril (130 mmol) und 100 ml Ethylamin (70%-ig in Wasser, 1.2 mol) wurden in 200 ml Ethanol gelöst und 40 g Paraformaldehyd (1.33 mol) zugegeben und gerührt. Nach Auflösen des Paraformaldehyd und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 50 ml Ether gelöst und durch eine kurze Silicagel-Säule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 20 g (78 %) eines farblosen Öls.

40

MS (70 eV, 23°C): 196 (M^+ , 8 %), 195 ($(\text{M}-\text{H})^+$, 11 %), 139 ($(\text{M}-(\text{H}_2\text{C}=\text{NEt}(\text{Et}:\text{Ethyl})))^+$, 27 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 3.3, 3.2br (6H, Ring- CH_2), 2.9t (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.4t (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.2q (4H, CH_2Me), 0.9t (6H, CH_2Me)

16

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 118.7 (CN), 74.5, 73.1 (Ring-CH₂), 48.3 (CH₂CH₂CN), 46.1 (CH₂Me), 17.5 (CH₂CH₂CN), 12.1 (CH₂Me)

IR (KBr, v/cm⁻¹): 649m, 805m, 1008s, 1045s, 1104m, 1122m, 1146w,
5 1189m, 1215m, 1292s, 1356m, 1379m, 1454s, 1470s, 2247m, 2642m,
2790s, 2806s, 2874s, 2936s, 2969s

3.2. Herstellung von 1,3-Diethyl-5-(2-cyanoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid

10

2.2 g (11.2 mmol) 1,3-Diethyl-5-(2-cyanoethyl)-1,3,5-triazacyclohexan und 4.0 g CrCl₃(THF)₃ (11 mmol) wurden in 40 ml THF gerührt. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, zweimal erneut THF zugegeben und im Vakuum entfernt, dann mit Ether
15 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.9 g violettes 1,3-Diethyl-5-(2-cyanoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (88 %) erhalten, Schmelzpunkt 246-248°C.

Elementaranalyse (ber.): C 34.0 (33.9), H 6.0 (5.7), N 15.0
20 (15.8), Cl 26.4 (30.0)

IR (KBr, v/cm⁻¹): 423m, 431m, 504m, 508m, 516m, 531w, 547m, 602m,
763m, 793m, 924w, 964m, 983s, 1006s, 1020s, 1086m, 1097m, 1121w,
1141s, 1170s, 1202m, 1245s, 1270s, 1292s, 1303s, 1323s, 1331s,
25 1348s, 1377s, 1391s, 1414m, 1462m, 1486s, 1639s, 2254m, 2887s,
2953s, 2983s, 3390s

Beispiel 4:

30 4.1. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan

48 g Dodecylamin (259 mmol) und 1.7 ml Ethanolamin (29 mmol) wurden in 100 ml Ethanol gelöst und 8.6 g Paraformaldehyd (287 mmol)
35 zugegeben und gerührt. Die durch 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan auftretende Trübung wurde durch Zugabe von Ether immer wieder aufgelöst. Nach ca. 1 Tag hatte sich der gesamte Paraformaldehyd aufgelöst. Das Lösungsmittel wurde dann am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit etwas Toluol gelöst und dann
40 wieder im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Es verblieben 55 g eines viskosen farblosen Produkts, das nach NMR-Spektroskopie aus ca. 75 mol-% 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan und 25 mol-% 1,3-Didodecyl-5-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan und etwas Toluol besteht.

45

17

4.2. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(2-oxidoethyl)-1,3,5-triaza-cyclohexanchromdichlorid

2.6 g von diesem Gemisch wurden wie unter 2.2. beschrieben mit
5 0.7 g CrCl_3 (4.4 mmol) in Toluol und 0,3 g Zn-Pulver umgesetzt.
Nach 2h wurden 50 ml THF zugegeben, erneut zum Sieden erhitzt und
dann 2 Tage gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Wa-
schen mit Ether wurde der grün-violette Rückstand säulenchromato-
graphisch über Kieselgel gereinigt. Zuerst wurde mit Dichlorme-
10 than eluiert und 590 mg 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan-
chromtrichlorid (0.8 mmol) erhalten, dann auf Aceton gewechselt
und 1,8 g grünes Produkt 1,3-Didodecyl-5-(2-oxidoethyl)-1,3,5-tria-
zacyclohexanchromdichlorid (3.1 mmol, 70%) erhalten. Zur Reini-
15 gung wurde das grüne Produkt in Hexan gelöst und durch Kühlen auf
-20 °C wieder gefällt.

Beispiel 5:

5.1. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(2-dimethylaminoe-
20 thyl)-1,3,5-triazacyclohexan (5.1.a) und 1-Dodecyl-3,5-bis(2-dime-
thylaminoethyl)-1,3,5-triazacyclohexan (5.1.b)

20.16 g Dodecylamin (109 mmol) und 5.9 ml Dimethylaminoethylamin
(54 mmol) wurden in Ethanol gelöst und 4.90 g Paraformaldehyd
25 (163 mmol) zugegeben und gerührt. Nach ca. einem Tag hatte sich
der gesamte Paraformaldehyd aufgelöst. Das Lösungsmittel wurde
dann am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit etwas To-
luol gelöst und dann wieder im Vakuum von Lösungsmittel befreit.

30 5.2. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(2-dimethylaminoe-
thyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (5.2.a) und 1-Dode-
cyl-3,5-bis(2-dimethylaminoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchrom-
trichlorid (5.2.b)

35 Dieses Gemisch wurde wie unter 2.2. beschrieben mit 8.2 g CrCl_3
(52 mmol) und 0.45 g Zn-Pulver umgesetzt. Nach Entfernen des Lö-
sungsmittels und Waschen mit Ether wurde der Rückstand mehrmals
mit Aceton (Lösung A) und dann mit Chloroform (Lösung B) extra-
40 hiert.

Die Lösung A wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum
über Kieselgel chromatographiert. Zuerst wurde mit Chloroform
eluiert und 3.9 g (A1) erhalten, dann mit Aceton 3.62 g (A2) und
mit Aceton/Triethylamin weitere 2.40 g (A3) erhalten. (A1) wurde
45 zusammen mit Lösung B über Kieselgel chromatographiert. Zuerst
wurde mit Chloroform eluiert und 12.12 g 1,3,5-Tridode-
cyl-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (16 mmol), dann mit

18

Aceton 3.96 g (B2) erhalten. (A2) wurde erneut chromatographisch mit Aceton gereinigt und 2.11 g (C2) erhalten. (A3) wurde nach Entfernen des Lösungsmittels mit Aceton chromatographisch in 400 mg (D2) und dann 1.28 g (D3) getrennt. Die Fraktionen (B2), (C2) und (D2) wurden vereint und erneut durch Chromatographie mit Aceton gereinigt, in etwas Toluol gelöst, im Vakuum von Lösungsmittel befreit, mit Pentan gewaschen und erneut im Vakuum getrocknet. Es wurden 4.84 g 1,3-Didodecyl-5-(2-dimethylaminoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (5.2.a) (7.4 mmol) erhalten. Die Fraktion (D3) wurde durch erneute Chromatographie mit Aceton gereinigt und 1.06 g 1-Dodecyl-3,5-bis(2-dimethylaminoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (5.2.b) (1.9 mmol) erhalten.

15 Beispiel 6:

Herstellung von 1,3,5-Tris(3-(3-ethylhexyloxy)propyl)-1,3,5-triazacyclohexan

20 Herstellung erfolgte analog zu C. W. Hoerr et. al. J. Am. Chem. Soc. 78, (1956), 4667-4670 unter Verwendung von 3-(3-Ethylhexyloxy)propylamin an Stelle von Dodecylamin.

1H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 3.3t (6H, OCH₂), 3.1d (6H, OCH₂), 3.2br (6H, Ring-CH₂), 2.3t (6H, NCH₂), 1.0-1.6 (33H, CH, CH₂), 0.7t (12H, Me)

13C-NMR (50 MHz, Toluol): δ 73.7 (Ring-CH₂), 72.4, 67.9 (OCH₂), 48.4 (NCH₂), 39.0 (CH), 30.0, 28.4, 27.4, 23.2, 22.3 (CH₂), 13.2, 10.3 (Me)

Beispiel 7:

Herstellung von 1,3,5-Tris(3-(2-methoxyethoxy)propyl)-1,3,5-triazacyclohexan

Herstellung erfolgte analog zu C. W. Hoerr et. al. J. Am. Chem. Soc. 78, (1956), 4667-4670 unter Verwendung von 3-(Propylamin-2-Methoxyethylether an Stelle von Dodecylamin.

40 1H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 3.35-3.50 (18H, OCH₂), 3.30 (9H, OCH₃), 3.2br (6H, Ring-CH₂), 2.4t (6H, NCH₂), 1.6t (6H, C-CH₂-C)

13C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 74.3 (Ring-CH₂), 71.6, 69.8, 69.3 (OCH₂), 58.7 (OCH₃), 49.2 (NCH₂), 27.4 (C-CH₂-C)

19

Beispiel 8:

8.1 Herstellung von 1,3-Dimethyl-5-(2-Hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan

5

1 ml Ethanolamin (17 mmol) wurden in 80 ml 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan gelöst und 12 h lang auf 130°C erwärmt (Gasentwicklung). Nach Abdestillieren des überschüssigen 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (60°C/ 0.01 Torr) wurden 2
10 g Rohprodukt erhalten. Es wurden 10 ml Methylamin (40 % in Wasser) zugegeben, 12 h lang gerührt und dann wieder im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch kurzes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner im Vakuum umkondensiert.

Ausbeute: 1.2 g (46 %) eines farblosen Öls.

15

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 5.35br (1H, HO), 3.50t (2H, HOCH₂), 3.14br (6H, NCH₂N), 2.79t (2H, NCH₂), 1.97s (6H, NMe₂)

Analog zu Beispiel 8.1. wurden aus 1 ml Ethanolamin (17 mmol) und
20 80 ml 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan 1.4 g 1,3-Diethyl-5-(2-Hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan gewonnen:

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 5.74br (1H, HO), 3.62t (2H, CH₂OH), 3.29br (6H, NCH₂N), 2.85t (2H, NCH₂CH₂OH), 2.24t (4H, NCH₂CH₃),
25 0.99q (4H, NCH₂CH₃),

8.2. Herstellung von 1,3-Dimethyl-5-(2-oxidoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromdichlorid

30 Zu 1.0 g 1,3-Dimethyl-5-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan (7.7 mmol) und 2.8 g CrCl₃(THF)₃ (7.5 mmol) wurden 40 ml THF kondensiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt bis sie sich grün färbte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden erneut 40 ml THF zukondensiert und die grüne Suspension 1
35 Stunde gerührt. Nach erneutem Entfernen des THF, zweimal Waschen mit Ether und Trocknen im Vakuum wurden 1.4 g (91%) des hell-grünen Produktes 1,3-Dimethyl-5-(2-oxidoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromdichlorid erhalten.

40 IR (KBr, v/cm⁻¹): 3226m, 2941s, 2899m, 2856m, 2789s, 2729m, 2687m, 2650m, 2604w, 1468w, 1445w, 1429w, 1385m, 1335w, 1258m, 1234s, 1203w, 1147s, 1108s, 1055m, 1034m, 1003s, 983w, 961w, 944w, 917s, 899m, 862w, 837w, 795w, 655w, 616w

45

20

Beispiel 9 bis 21:

Polymerisationen

- 5 Zu einer Lösung des in Tabelle 1 angegebenen Komplexes in 250 ml Toluol wurde die entsprechende MAO-Menge (10%ige Lösung in Toluol) zugegeben. Bei der Aktivierung mit DMAB N,N-Dimethylaniliniumtettrakis(pentafluorophenyl)borat wurde die in Tabelle 1 angegebene Menge DMAB zugegeben, auf 70°C erhitzt, dieses Gemisch
10 dann mit TiBA1 (siehe Tab. 1) versetzt und die so erhaltene Lösung wieder auf 40°C gebracht. Die Polymerisation wurde durch Zuleiten von Ethylen mit einer Flußgeschwindigkeit von ca. 20 bis 40 l/h bei Atmosphärendruck und 40°C gestartet. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Zeit unter konstantem Ethylenfluß wurde die
15 Polymerisation durch Zugabe von methanolischer HCl-Lösung (15 ml konzentrierte Salzsäure in 50 ml Methanol) abgebrochen. Anschließend wurden 250 ml Methanol zugegeben und das entstandene weiße Polymer abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet.

20

Polymerisationsdaten und die entsprechenden Produkteigenschaften können aus der Tabelle 1 entnommen werden.

- 25 Der Comonergehalt des Polymeren (%C₆) und dessen Methylseitenkettengehalt pro 1000 C-Atome der Polymerkette (CH₃/1000) wurde durch IR Spectroskopie bestimmt.

- Der η Wert wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130 °C bestimmt
30 (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin).

- Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte Mn, Mw und Mw/Mn erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-chromatographie in Anlehnung an DIN 55672 unter folgende Bedingungen: : Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol,
35 Fluß: 1 ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards.

Abkürzungen in Tabelle 1:

- 40 Mw Gewichtsmittel des Molekulargewichts
Mn Zahlenmittel des Molekulargewichts
Q Polydispersität (Verhältnis von Mw zu Mn)
m.p. Schmelztemperatur des Polymers
n Staudingerindex (Viskosität)
45 CH₃/1000 Anzahl der Methylseitenketten pro 1000 C-Atomen

Tabelle 1: Polymerisationsdaten und Polymeranalyse

Bsp.	Verb. a)	Menge ^{b)} [mg] (μmol)	MAO [mmol]	Al:Cr	Cr:Bc)	Aktivität kg/ molCr·h	Ausbeute [g] (min)d)	η [dl/g]	Mw [g/ mol]	Q	m.p. [°C]	Sum CH ₃ [/1000C]
9	1.	6.2 (15)	5	330:1		680	10.2 (60)		205282	3.93	129	
10	1.	4.1 (10)	5	500:1		850	8.5 (60)		139792	2.75	131	
11	2.2.	22.1 (33.1)	11.6	350:1	-	165	5.5 (60)	2.71			127.9	6.4
12	3.2.	15.8 (24.1)	8.44	700:1	-	20	0.51 (60)	1.27			133.9	5.7
13	3.2.	14.1 (21.5)	21.5	1000:1	-	91	1.96 (60)	2.75			138.0	4.7
14	4.2.	10.0 (17.5)	6.12	220:1	-	5	0.25 (60)	2.22				9.2
15	4.2.	21.8 (38.0)	19.0	500:1	2.1:1	9	0.35 (60)	-				<1
16	5.2.a	13.6 (23.3)	8.2	500:1	-	17	0.4 (60)	1.61			133	2.6
17	5.2.b	17.0 (26.0)	9.1	350:1	-	185	4.8 (60)	0.58			127.6	5.6
18	6.	20 (26.8)	7.28	720:1	-	0	0 (60)	-				-
19	7.	23.5 (39.5)	30.45	1000:1	-	8	0.47 (90)	2.77			126.1	8
20	8.	5.9 (21.2)	7.45	351:1	-	11	0.24 (60)	1.13	46729	3.96	134.8	1.8
21	8.	6.0 (21.6)	-	20:1	1:1.4	78	1.68 (60)	1.61	36659	8.59	132	5.3

a) Verb.= Verbindung (Übergangsmetallkomplex entsprechend Beispielsnummer)

b) Menge der Verbindung

c) Aktivierung erfolgt durch Zugabe von DMAE und TiBA1

d) Zeitdauer der Polymerisation

Die Polymerisation wurde bei 40°C durchgeführt.

Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

Zusammenfassung

5

Ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Anwesenheit von Katalysatoren, die mindestens einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, welcher zusätzlich mindestens einen funktionellen Substituenten trägt und optional eine oder mehrere Aktivatorverbindungen beinhalten, sowie ein Katalysatorsystem, welches mindestens einen der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe und mindestens eine Aktivatorverbindung beinhaltet.

15

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)